

【添付書類】

刊行物 /



⑩ 日本国特許庁 (J P)

⑪ 特許出願公告

⑫ 特許公報 (B 2)

平5-44779

⑬ Int. Cl.⁵

H 01 M 4/96

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公告

平成5年(1993)7月7日

B

発明の数 1 (全7頁)

⑮ 発明の名称 燃料電池用電極基材

⑯ 特 願 昭62-88129

⑰ 公 開 昭63-254669

⑱ 出 願 昭62(1987)4月10日

⑲ 昭63(1988)10月21日

⑲ 発 明 者 三 輪 輝 之 男

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

⑲ 発 明 者 清 水 一 治

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

⑲ 出 願 人 東 レ 株 式 会 社

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

審 査 官 板 橋 一 隆

1

2

⑳ 特許請求の範囲

1 実質的に二次元平面内においてランダムな方向に分散せしめられた炭素短繊維を炭素によって互いに結着してなる多孔質基材からなり、前記炭素短繊維は単糸径が4~9μmで、かつ繊維長が3~20mmであり、前記炭素は35~80重量%を占めており、前記基材は平均気孔径が20~60μmの範囲内で、気孔率が40~80%で、かつ圧縮率が20%以下であることを特徴とする燃料電池用電極基材。

発明の詳細な説明

産業上の利用分野

この発明は、燃料電池、特にリン酸型燃料電池の電極を構成するのに好適な基材に関する。

従来の技術

リン酸型燃料電池の電極においては、高温における化学的安定性や導電性が高いことはもちろんのこと、気体透過性や機械的強度が高いことなど、いろいろな特性が要求されている。

すなわち、リン酸型燃料電池の電極は、それに隣接する触媒層に水素ガスや空気(または酸素ガス)を供給することから、気体透過性が高いことが要求される。この気体透過性は、電極が多孔質であること、すなわち電極が連通気孔を有することによって与えられるが、リン酸型燃料電池は、電解質たるリン酸液を含浸させたマトリクス層を正負の電極で挟んで使用するため、気孔径が大き

すぎるとリン酸液が飛散しやすくなつてその消耗が激しくなり、逆に小さすぎると毛細管現象によってリン酸液が電極に吸い上げられてその気体透過性が低下したり、マトリクス層の電解質が不足して電池性能が低下するようになる。だから、気孔径や気孔率をどのような範囲にするかは大変重要な問題である。

また、リン酸型燃料電池は、商用に供し得る電力を得るために、平たい、いわゆる電池ユニットを多数積層して使用するため、電極の機械的強度、特に曲げ強度が高くなければならない。機械的強度が高いということは、基材の脱水処理や触媒の塗布作業、電池ユニットの組立作業等を円滑に行ううえでも好ましいことである。機械的強度についての要求は、大型の電極になるほど大きくなる。また、電極は、電池ユニットの積層面での導電性を向上させるために積層方向に締め付けられるため、圧縮に關してもある一定の特性をもっていることが要求される。すなわち、圧縮したときの特性がまちまちでは、積層に伴つて気体透過性等の特性が変わり、ユニット間で電池性能にばらつきが起きたり、ユニットの高さが不揃いになつたりする。

さて、上述したような電極を構成する基材としては、従来、たとえば特公昭53-18603号公報、特公昭53-46920号公報、特開昭57-129814号公

(2)

特公平5-44779

3

報、特開昭57-166354号公報、特開昭60-44963号公報ほかの文献に記載されるように、抄造等によつて二次元平面内においてランダムな方向に分散せしめられた炭素短繊維を炭素で結着してなるものが知られている。しかしながら、これら従来の基材からなる電極は、いずれも、気体透過性がよければ機械的強度に問題があつたり、機械的強度が高ければ気体透過性が劣るといつたように、気体透過性や機械的強度、圧縮特性等において一長一短があつて、未だ十分であるとはいえないのが現状である。

発明が解決しようとする問題点

この発明は、従来の基材の上述した問題点を解決し、高温における化学的安定性や導電性はもちろんのこと、気体透過性、曲げ強度、圧縮特性等の諸特性に優れ、しかもこれら諸特性のバランスがとれていて、燃料電池、特にリン酸型燃料電池の電極を構成するのに好適な基材を提供することを目的としている。

問題点を解決するための手段

上記目的を達成するために、この発明においては、実質的に二次元平面内においてランダムな方向に分散せしめられた炭素短繊維を炭素によつて互いに結着してなる多孔質基材からなり、炭素短繊維は単糸径が4~9 μm で、かつ繊維長が3~20mmであり、炭素は35~60重量%を占めており、基材は平均気孔径が20~60 μm の範囲内で、気孔率が60~80%で、かつ圧縮率が20%以下であることを特徴とする燃料電池用電極基材が提供される。

以下、この発明の電極基材を、その好ましい製造方法とともにさらに詳細に説明する。

この発明において、電極基材は、実質的に二次元平面内においてランダムな方向に分散せしめられた炭素短繊維を炭素によつて互いに結着してなる多孔質材からなつている。

上記炭素短繊維は、ポリアクリロニトリル系炭素繊維、ピッチ系炭素繊維、レーヨン系炭素繊維など、いずれからなるものであつてもよい。しかしながら、機械的強度が比較的高い、ポリアクリロニトリル系炭素繊維であるのが好ましい。しかし、炭素短繊維は、通常、連続繊維束を切断し、開繊することによつて得る。繊維束には、通常、エポキシ樹脂等の合成樹脂系集束剤が付着せしめられているが、集束剤は、後述する抄造工程

4

における分散性を向上させるために除去しておくのが好ましい。集束剤の使用が不可欠な場合には、水溶性の集束剤、たとえばポリビニルアルコール、ポリエチレングリコール、でんぷん等を使用するのが好ましい。

炭素短繊維は、単糸径が4~9 μm であるものを使用する。好ましい単糸径は、4~8 μm である。ここで、単糸径は、短繊維が楕円形の横断面形状を有するものである場合には、その長径と短径との単純平均で表わされるものである。

炭素短繊維の単糸径は、基材の平均気孔径や気体透過性等に影響を与える。すなわち、第1図に示すように、基材の平均気孔径 $P_0(\mu\text{m})$ は、炭素短繊維の単糸径 $d(\mu\text{m})$ が大きくなると単調に大きくなる。一方、基材の厚み方向における圧力損失 $P_L(\text{mm水柱/mm})$ は、単糸径 d が大きくなると加速度的に小さくなる。圧力損失が小さいということは、気体透過性がよいことである。気体透過性がよいことは、リン酸型燃料電池用電極基材として好ましいことであるが、平均気孔径が大きくなりすぎると、電極を構成したとき、上述したように基解質たるリン酸液が飛散しやすくなつてその消耗が激しくなる。一方、単糸径 d が小さくなると、それに比例して平均気孔径 P_0 が小さくなる。しかるに、平均気孔径が小さくなると、当然、圧力損失が大きくなる。加えて、リン酸型燃料電池の電極を構成したときに、上述したようにリン酸液を吸い上げて電極の気体透過性をさらに低下させたり、マトリクス層の電解質が不足しがちになつて電池性能が低下したりするようになる。しかしながら、これらの不都合は、平均気孔径を20~60 μm の範囲内にすることで、ほとんど問題ないほどに抑え得る。この、20~60 μm という平均気孔径を得るための単糸径は、第1図から4~9 μm である。もつとも、平均気孔径や気体透過性は、単に炭素短繊維の単糸径のみに依存しているわけではなく、後述するように、いろいろな条件によつて異なるものである。なお、平均気孔径は、公知の水銀圧入法で測定した気孔分布の最大容積の値をもつて定義する。また、圧力損失は、基材に窒素ガス14cm/秒で透過させたときの値で、基材の厚みで割つた値として表示される。

炭素短繊維の繊維長は、電極基材の曲げ強度等の機械的強度や、平均気孔径や、気孔の分布等に

(3)

特公 平 5-44779

5

影響を及ぼす。すなわち、第2図に、炭素の量が45重量%である場合について示すように、曲げ強度 B_b (kg/cm^2)や平均気孔径 P_a (μm)は、炭素短繊維の繊維長 L (mm)が長くなると大きくなる。しかしながら、極端に長くなりすぎると均一分散させることが難しくなり、曲げ強度はほとんど上がらなくなる。また、分散が不均一になると、気孔の大きさが不揃いになったり、分布が偏ったりするようになる。一方、繊維長 L が短くなると、曲げ強度 B_b が大きく低下するばかりか、密に詰まりすぎて20~60 μm という平均気孔径や、60~80%という気孔率を維持できなくなる。この発明においては、繊維長が3~20 mm である炭素短繊維を使用することにより、かかる不都合を回避する。好ましい繊維長は、5~15 mm である。

さて、上述した炭素短繊維は、シート状や板状の中間基材に賦型される。この賦型は、炭素短繊維と、抄造用バインダを含む抄造媒体とを混合、攪拌し、織物や金網上等に抄造することによって行う。抄造により、炭素短繊維は実質的に二次元平面内においてランダムな方向に分散せしめられ、かつバインダにより互いに結着されてシート状や板状になる。このとき、抄造用バインダとしては、ポリビニルアルコール、ヒドロキシエチルセルロース、ポリエチレンオキシド、ポリアクリルアミド、ポリエステル等を使用することができ、これらを水等の溶媒で希釈して抄造媒体とする。抄造後は、加熱乾燥して溶媒を除去するが、その状態でみたバインダの付着量は、5~30重量、好ましくは5~20重量%である。もつとも、バインダは、抄造後の炭素短繊維に付与すること

$$R = (\text{電圧降下} \times \text{電極面積}) / (\text{電流} \times \text{基材の厚み})$$

樹脂含浸後の中間基材は、2~10 kg/cm^2 の圧力下に120~200 $^{\circ}\text{C}$ でホットプレス成形し、樹脂を硬化させる。このとき、必要であれば何枚かの中間基材を重ね合わせ、必要な厚みが得られるようにする。

ホットプレス時の加圧力は、電極基材の圧縮率や平均気孔径等に影響を及ぼす。第4図は、加圧力 P (kg/cm^2)と、平均気孔径 P_a (μm)および5 kg/cm^2 で加圧したときの圧縮率 C (%)との関係を示すものである。この第4図に示すように、不思議なことに、加圧力 P が高いほど圧縮率 C が大

6

*であつてもよい。

次に、バインダによって互いに結着されたシート状ないしは板状炭素短繊維、つまり中間基材に、加熱によって炭素化し得る樹脂の溶液を含浸する。樹脂は、たとえばフェノール樹脂、エポキシ樹脂、フラン樹脂、ピッチなどである。これらの樹脂を混合して用いることもできる。また、そのような樹脂の溶媒としては、メタノール等を使用することができる。樹脂の濃度は、含浸の容易さ等を考慮し、5~50重量%程度に調整しておくのが好ましい。

中間基材における樹脂付着量は、後述する工程でそれが炭素化され、炭素となつたときに、電極基材の導電性や圧力損失等に影響を及ぼす。すなわち、第3図に示すように、炭素量 C が増えると、厚み方向の抵抗率 R ($\Omega \cdot \text{cm}$)が加速度的に低くなる一方で、厚み方向の圧力損失 P_L (mm 水柱/ mm)が加速度的に増大する。抵抗率が低くなるのは好ましいが、圧力損失の増大は、上述したように気体透過性を低下させるから避けるべきである。また、炭素量が低くなってくると、炭素短繊維同士の結着性が低下し、電極基材の機械的強度も低下するようになる。この発明においては、炭素量を、炭素短繊維と炭素との合計量に対して35~60重量%とすることにより、上述した不都合を回避している。換言すれば、樹脂の付着量は、電極基材における炭素量が35~60重量%になるように制御する必要がある。なお、厚み方向の抵抗率は、基材を一定面積の水銀電極で挟み、電極間に一定電流を流したときの電圧降下から、次式によって算出する。

きくなる。一方、平均気孔径 P_a は、加圧力が比較的低い範囲では加圧力 P が大きくなるにつれて急激に小さくなるが、それ以後はあまり変わらない。しかし、この第4図から、加圧力をほぼ2~10 kg/cm^2 としたとき、20~60 μm の平均気孔径と、20%以下の圧縮率をもつ電極基材が得られることがわかる。なお、圧縮率を5 kg/cm^2 時の値としているのは、電極基材を積層し、締め付けて使用する際に加わる力を考慮したものである。なお、圧縮率は、電極基材を3 cm 角に裁断し、それを20枚重ねて金属板上に置き、1、2、3 kg/cm^2

7

の荷重をかけ、この3点を直線近似して荷重が零のときの厚み t_0 を求め、これと荷重 5 kg/cm のときの厚み t_5 とから、式、

$$C = [(t_0 - t_5) / t_0] \times 100$$

によつて求める。

さて、ホットプレス後の中間基材は、次に、窒素やアルゴンなどの不活性雰囲気あるいは真空雰囲気中にて $1000 \sim 3000^\circ\text{C}$ に加熱される。この加熱により、前に含浸された樹脂が炭素化され、炭素となる。このとき、抄造時に使用したバインダは熱分解し、飛散する。かくして、電極基材が得られる。この電極基材は、上述したように気孔率が $60 \sim 80\%$ のものである。

第5図は、気孔率 $P_v(\%)$ と、厚み方向の圧力損失 $P_L(\text{mm水柱/mm})$ および厚み方向の抵抗率 $R(\Omega \cdot \text{cm})$ との関係を示すものである。この第5図から明らかのように、気孔率 P_v が大きくなると圧力損失 P_L が加速度的に小さくなり、気体透過性が向上するものの、一方で抵抗率 R が加速度的に大きくなり、導電性が大きく低下してくる。また、気孔率 P_v が 80% を越えるようになると、炭素短繊維同士の結着性が低下して、導電性のみならず機械的強度も低下する。電極基材として使用するためには、気孔率が $60 \sim 80\%$ であることが必要になる。

実施例 1

東レ株式会社製ポリアクリロニトリル系炭素繊維「トレカ」T300(平均気孔径： $7 \mu\text{m}$)を 12 mm の長さで切断し、ポリビニルアルコールを抄造用バインダとする抄造媒体と混合、攪拌した後抄造し、中間基材を得た。ポリビニルアルコールの付着量は、約 20 重量%であつた。

次に、上記中間基材にフェノール樹脂の 10 重量%メタノール溶液を含浸し、中間基材 100 重量部に対してフェノール樹脂を 125 重量部付着させ、 90°C で乾燥した後、 5 kg/cm の圧力下に 170°C で 15 分加熱し、フェノール樹脂を硬化させた。

次に、フェノール樹脂が硬化した上記中間基材を、窒素雰囲気中にて 1500°C で加熱、焼成し、フェノール樹脂を炭素化して厚みが 0.4 mm である電極基材を得た。

得られた電極基材は、炭素量が約 45 重量%で、平均気孔径が約 $45 \mu\text{m}$ で、気孔率が約 76% で、圧縮率が約 8% で、曲げ強度が約 300 kg/cm であつ

(4)

特公 平 5-44779

8

た。また、厚み方向の抵抗率は $0.1 \Omega \cdot \text{cm}$ であつた。

実施例 2

実施例 1と同様にして、厚みが 3.2 mm の電極基材を得た。

得られた電極基材は、炭素量が約 48 重量%で、平均気孔径が約 $40 \mu\text{m}$ で、気孔率が約 75% で、圧縮率が約 9% で、曲げ強度が約 150 kg/cm であつた。また、厚み方向の抵抗率は $0.08 \Omega \cdot \text{cm}$ であつた。

実施例 3

平均単糸径が $5 \mu\text{m}$ であるポリアクリロニトリル系炭素繊維を 8 mm 長さで切断したものを使用したほかは実施例 1と同様にして、厚みが 0.1 mm の電極基材を得た。

得られた電極基材は、炭素量が約 47 重量%で、平均気孔径が約 $30 \mu\text{m}$ で、気孔率が約 76% で、圧縮率が約 10% であつた。また、曲げ強度は約 300 kg/cm で、厚み方向の抵抗率は $0.09 \Omega \cdot \text{cm}$ であつた。

発明の効果

この発明の電極基材は、実質的に二次元平面内においてランダムな方向に分散せしめられた炭素短繊維を炭素によつて互いに粘着してなる多孔質基材からなり、炭素短繊維は単糸径が $4 \sim 9 \mu\text{m}$ で、かつ繊維長が $3 \sim 20 \text{ mm}$ であり、炭素は $35 \sim 60$ 重量%を占めており、基材は平均気孔径が $20 \sim 60 \mu\text{m}$ の範囲内で、気孔率が $60 \sim 80\%$ で、かつ圧縮率が 20% 以下であるものである。そのため、高温における化学的安定性や導電性が高いことはもちろんのこと、気体透過性、曲げ強度、圧縮特性等の諸特性に優れ、しかもこれら諸特性のバランスがとれていて、燃料電池、特にリン酸型燃料電池の電極を構成するのに大変好適である。

図面の簡単な説明

第1図は、炭素短繊維の単糸径 $d(\mu\text{m})$ と基材の平均気孔径 $P_a(\mu\text{m})$ および厚み方向の圧力損失 $P_L(\text{mm水柱/mm})$ との関係を示すグラフ、第2図は、炭素短繊維の繊維長 $L(\text{mm})$ と基材の平均気孔径 $P_a(\mu\text{m})$ および曲げ強度 $B_b(\text{kg/cm})$ との関係を示すグラフ、第3図は、基材の炭素量 C (重量%)と厚み方向の抵抗率 $R(\Omega \cdot \text{cm})$ および圧力損失 $P_L(\text{mm水柱/mm})$ との関係を示すグラフ、第4図は、成形時における加圧力 (kg/cm)

(5)

特公 平 5-44779

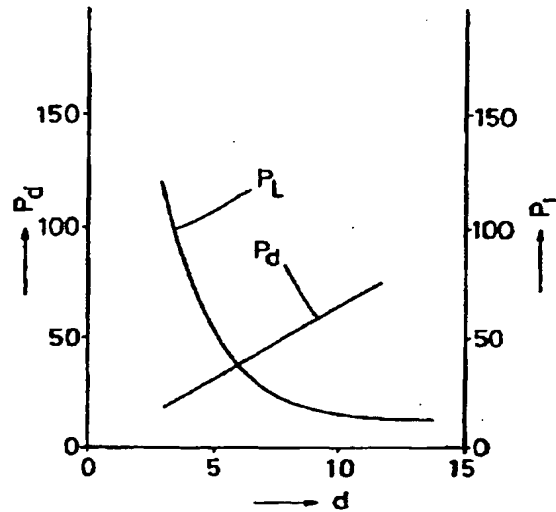
9

10

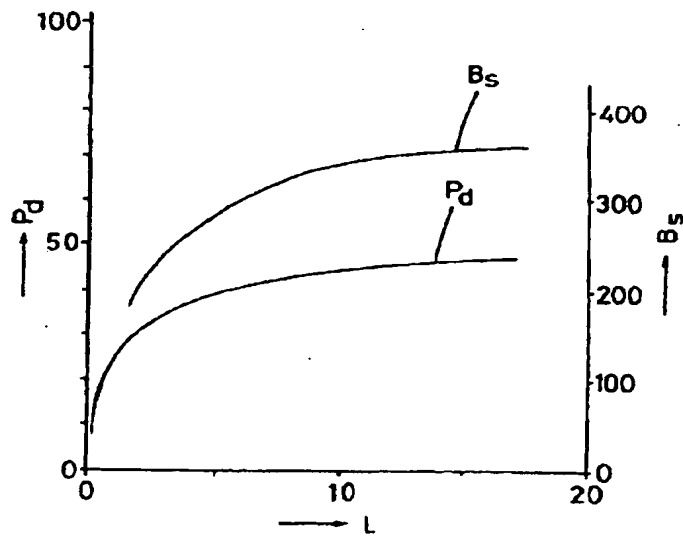
と荷重が 5 kg/cm^2 であるときの基材の圧縮率 C (%) との関係を示すグラフ、第5図は、基材の気孔率 P (%) と厚み方向の圧力損失 P_L (mm水

柱/mm) および厚み方向の抵抗率 R ($\Omega \cdot \text{cm}$) との関係を示すグラフである。

第1図



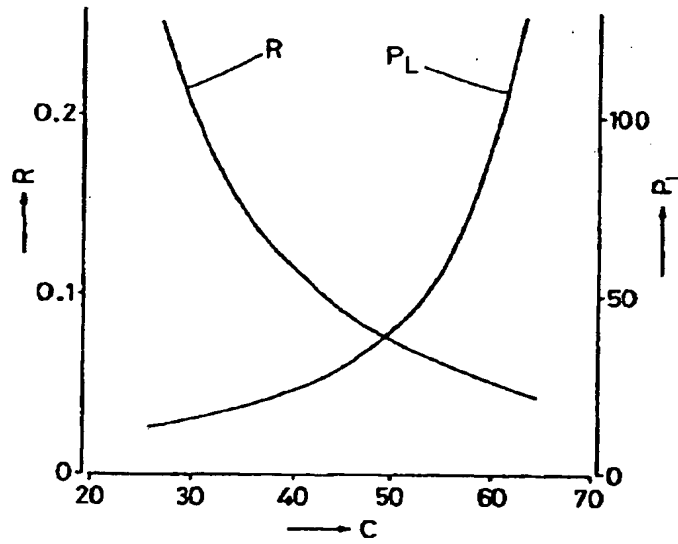
第2図



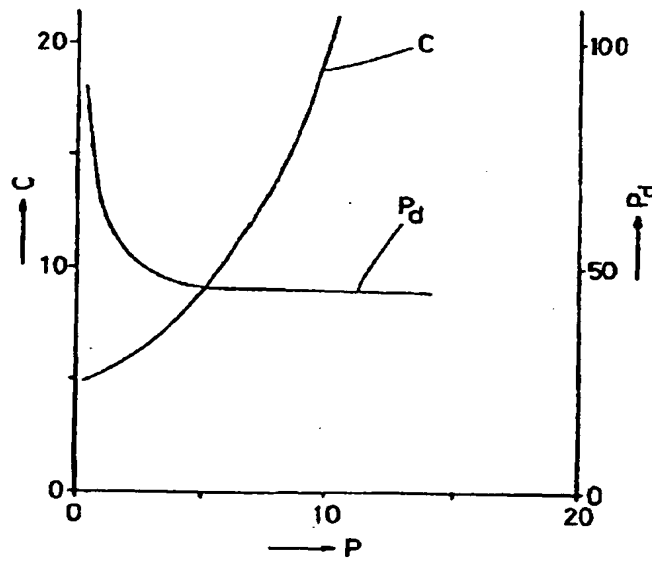
(8)

特公 平 5-44779

第3図



第4図



(7)

特公 平 5-44779

第5図

